

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-201275

(43)Date of publication of application : 19.07.2002

(51)Int.Cl.

C08G 75/02

(21)Application number : 2000-401703

(71)Applicant : DIC EP INC

(22)Date of filing : 28.12.2000

(72)Inventor : INOUE SATOSHI
KOMIYAMA OSAMU

(54) PROCESS FOR PREPARING POLYARYLENE SULFIDE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polyarylene sulfide(PAS) preparation process which yields PAS showing a rapid crystallization rate, a high whiteness, an excellent adhesion to epoxy resins, etc., a high mechanical strength and an extremely high filterability and therefore greatly improves the workability.

SOLUTION: In a process for preparing polyarylene sulfide by allowing an alkaline metal sulfide to react with para- and meta-dihaloaromatic compounds in an organic amide-based solvent, the amount of the meta-dihaloaromatic compound is from 0.5 to 10 mol% to the total amount of the para- and meta- dihaloaromatic compounds. The entire amount of meta-dihaloaromatic compound is added to the reaction system to allow reaction while the reaction rate of the para-dihaloaromatic compound is less than from 0 to 80%, and the polyarylene sulfide slurry obtained after the reaction is supplemented with an acid or a hydrogen salt at an amount sufficient to yield a pH of from 7.0 to 11.0. The obtained slurry is filtered to give a solvent-containing filter cake which is subsequently heated in a non-oxidizing gas atmosphere to remove the solvent.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-201275

(P2002-201275A)

(43)公開日 平成14年7月19日(2002.7.19)

(51)Int.Cl.⁷

C 0 8 G 75/02

識別記号

F I

C 0 8 G 75/02

ターム(参考)

4 J 0 3 0

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願2000-401703(P2000-401703)

(22)出願日 平成12年12月28日(2000.12.28)

(71)出願人 300045097

ディーアイシー・イーピー株式会社

東京都中央区日本橋三丁目7番20号

(72)発明者 井上 敏

千葉県習志野市谷津7-7-62-704

(72)発明者 小味山 治

千葉県市原市有秋台西2-6-1-101

(74)代理人 100085545

弁理士 松井 光夫

Fターム(参考) 4J030 BA03 BA49 BB29 BB31 BC08

BD22 BF07 BF09 BF14 BF19

BG04 BG26 BG27

(54)【発明の名称】 ポリアリーレンスルフィドの製造法

(57)【要約】

【課題】 結晶化速度が速く、かつ白色度が高く、更には、エポキシ樹脂等との接着性に優れ、加えて、高い機械的強度を兼ね備えたPASを得ることができるばかりでなく、著しくろ過性に優れたPASが得られ、従って、操作性を大きく改善することができるPAS製造法を提供する。

【解決手段】 有機アミド系溶媒中でアルカリ金属硫化物とパラ及びメタジハロ芳香族化合物とを反応させてポリアリーレンスルフィドを製造する方法において、該メタジハロ芳香族化合物の量が、パラ及びメタジハロ芳香族化合物の全量に対して0.5～10モル%であり、パラジハロ芳香族化合物の反応率が0乃至80%未満の時点でメタジハロ芳香族化合物の全量を反応系に添加して反応せしめ、次いで、得られた反応後のポリアリーレンスルフィドのスラリーに酸又は水素塩を、該スラリーのpHが7.0～11.0となるような量で添加し、次いで、得られたスラリーをろ過し、得られた含溶媒ろ過ケーキを非酸化性ガス雰囲気下に加熱して溶媒を除去することを特徴とするポリアリーレンスルフィドの製造法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 有機アミド系溶媒中でアルカリ金属硫化物とパラ及びメタジハロ芳香族化合物とを反応させてポリアリーレンスルフィドを製造する方法において、該メタジハロ芳香族化合物の量が、パラ及びメタジハロ芳香族化合物の全量に対して0.5～10モル%であり、パラジハロ芳香族化合物の反応率が0乃至80%未満の時点でメタジハロ芳香族化合物の全量を反応系に添加して反応せしめ、次いで、得られた反応後のポリアリーレンスルフィドのスラリーに酸又は水素塩を、該スラリーのpHが7.0～11.0となるような量で添加し、次いで、得られたスラリーをろ過し、得られた含溶媒ろ過ケーキを非酸化性ガス雰囲気下に加熱して溶媒を除去することを特徴とするポリアリーレンスルフィドの製造法。

【請求項2】 含溶媒ろ過ケーキの加熱を150～250℃で行う請求項1記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリアリーレンスルフィドの製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリフェニレンスルフィド（以下ではPPSと略することがある）に代表されるポリアリーレンスルフィド（以下ではPASと略することがある）は、耐熱性、成形加工性、耐薬品性、難燃性、寸法安定性等に優れるため、近年、電気・電子機器部品、自動車機器部品、あるいは化学機器部品用等の材料として広く利用されてきている。

【0003】特開平8-157600号公報には、有機アミド系溶媒中でアルカリ金属硫化物とジハロ芳香族化合物を反応させてポリアリーレンスルフィドを製造する方法において、パラジハロ芳香族化合物、及び反応系内のパラジハロ芳香族化合物の反応率が0乃至80%未満の時点で仕込ジハロ芳香族化合物の全量に対して0.5～10モル%のメタジハロ芳香族化合物を反応系に添加し、かつ反応中、反応缶の気相部分を冷却することにより反応缶内の気相の一部を凝縮させ、これを液相に還流せしめることにより得たポリアリーレンスルフィドを水洗浄及び酸処理することを特徴とする、接着性に優れたポリアリーレンスルフィドの製造法が開示されている。該方法により、従来のPASの持つ高い耐熱性と機械的強度に加えて、エポキシ樹脂等との接着性に優れたPAS樹脂組成物を得ることができる。

【0004】また、特開平10-130388号公報には、有機アミド系溶媒中でアルカリ金属硫化物とジハロ芳香族化合物とを反応させてポリアリーレンスルフィドを製造する方法において、反応後のポリアリーレンスルフィドのスラリーに酸又は水素塩を、該スラリーのpHが7.0～11.0となるような量で添加して酸処理することを特徴とするポリアリーレンスルフィドの製造法

が開示されている。該方法により、結晶化速度が速く、かつ白色度が高いばかりではなく、更に、高い機械的強度を兼ね備えたPASを得ることができる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、結晶化速度が速く、かつ白色度が高く、更には、エポキシ樹脂等との接着性に優れ、加えて、高い機械的強度を兼ね備えたPASを得ることができるばかりでなく、著しく過性に優れたPASが得られ、従って、操作性を大きく改善することができるPAS製造法を提供するものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、（1）有機アミド系溶媒中でアルカリ金属硫化物とパラ及びメタジハロ芳香族化合物とを反応させてポリアリーレンスルフィドを製造する方法において、該メタジハロ芳香族化合物の量が、パラ及びメタジハロ芳香族化合物の全量に対して0.5～10モル%であり、パラジハロ芳香族化合物の反応率が0乃至80%未満の時点でメタジハロ芳香族化合物の全量を反応系に添加して反応せしめ、次いで、得られた反応後のポリアリーレンスルフィドのスラリーに酸又は水素塩を、該スラリーのpHが7.0～11.0となるような量で添加し、次いで、得られたスラリーをろ過し、得られた含溶媒ろ過ケーキを非酸化性ガス雰囲気下に加熱して溶媒を除去することを特徴とするポリアリーレンスルフィドの製造法である。

【0007】上記の特開平8-157600号公報に記載の方法は、反応後スラリーをろ過し、次いで、水洗浄及び酸処理を施すことから、反応後スラリーを反応缶から取出すと言う操作が必要であった。また、特開平10-130388号公報に記載の方法では、エポキシ樹脂等との接着性に優れたPASは得られない。本発明では、上記各方法の欠点が排除されているばかりでなく、著しく優れた過性を有するPASが得られたのである。

【0008】好ましい態様として、（2）パラジハロ芳香族化合物及びメタジハロ芳香族化合物を同時に反応系内に添加する上記（1）記載の方法、（3）メタジハロ芳香族化合物の量が、1.0～5.0モル%である上記（1）又は（2）記載の方法、（4）酸又は水素塩を添加した後のポリアリーレンスルフィドのスラリーのpHが7.5～10.0である上記（1）～（3）のいずれか一つに記載の方法、（5）酸又は水素塩を、仕込アルカリ金属硫化物1モルに対して0.2～10モル%の量で添加する上記（1）～（4）のいずれか一つに記載の方法、（6）酸又は水素塩を、仕込アルカリ金属硫化物1モルに対して0.5～6.0モル%の量で添加する上記（1）～（4）のいずれか一つに記載の方法、

（7）含溶媒ろ過ケーキの加熱を150～250℃で行う上記（1）～（6）のいずれか一つに記載の方法、

（8）含溶媒ろ過ケーキの加熱を180～230℃で行

う上記(1)～(6)のいずれか一つに記載の方法、
(9)溶媒を除去した後、加熱後のろ過ケーキを水に分散させることにより水洗浄を行う上記(1)～(8)のいずれか一つに記載の方法、(10)ポリアリーレンスルフィドの重合反応を、反応缶の気相部分を冷却することにより反応缶内の気相の一部を凝縮させ、これを液相に還流せしめながら行う上記(1)～(9)のいずれか一つに記載の方法を挙げることができる。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明で添加するパラ及びメタジハロ芳香族化合物において、メタジハロ芳香族化合物の量の下限はパラ及びメタジハロ芳香族化合物の全量(以下、全DCBと略することがある)に対して0.5モル%、好ましくは1モル%であり、上限は10モル%、好ましくは5.0モル%である。上記範囲未満では、製造されたPASの接着性が劣り、上記範囲を超えては、製造されたPASの融点が著しく低下し、PAS本来の性質である耐熱性が損なわれ、実用性に問題が生じ好ましくない。

【0010】メタジハロ芳香族化合物は、反応系内のパラジハロ芳香族化合物の反応率が0乃至80%未満の時点で添加される。パラジハロ芳香族化合物の反応率が80%以上では、製造されたPASの接着性が劣り、また粘度低下を引起し、かつメタジハロ芳香族化合物が反応系に未反応のまま残存するため好ましくない。好ましくはパラ及びメタジハロ芳香族化合物は、反応系に同時に添加される。このように両者を同時に添加することにより、PASの接着性を更に良好にすることができる。重合反応系に添加するパラ及びメタジハロ芳香族化合物の合計量は、アルカリ金属硫化物1モルに対して、好ましくは0.9～1.1モル、特に好ましくは0.96～1.05モルである。該範囲内で使用することにより、高分子量のPASを得ることができる。該添加量が上記範囲未満では、著しく低分子量のPASしか得られず、またパラ及びメタジハロ芳香族化合物の反応率が低下し、経済的にも不利である。上記範囲を超えては、解重合を起こすので好ましくない。メタジハロ芳香族化合物を反応途中に装入する場合には、例えばメタジハロ芳香族化合物をそのまま、あるいは有機アミド系溶媒として使用するN-メチルピロリドン等に溶解して、加圧注入ポンプを用いて反応缶内に圧入することにより行うことができる。

【0011】本発明の方法において用いられるパラ及びメタジハロ芳香族化合物は公知である。例えば、特公昭45-3368号公報、特開平2-103232号公報又は特公平4-64618号公報記載のものから選ぶことができる。

【0012】パラジハロ芳香族化合物としては、例えばp-ジクロルベンゼン、p-ジブロモベンゼン、1-クロロ-4-ブロモベンゼン等のジハロゲン化ベンゼン、

あるいは2,5-ジクロルトルエン、2,5-ジクロルキシレン、1-エチル-2,5-ジクロルベンゼン、1-エチル-2,5-ジブロモベンゼン、1-エチル-2-ブロモ-5-クロロベンゼン、1,3,4,6-テトラメチル-2,5-ジクロルベンゼン、1-シクロヘキシル-2,5-ジクロルベンゼン、1-フェニル-2,5-ジクロルベンゼン、1-ベンジル-2,5-ジクロルベンゼン、1-フェニル-2,5-ジブロモベンゼン、1-p-トルイル-2,5-ジクロルベンゼン、1-p-トルイル-2,5-ジブロモベンゼン、1-ヘキシル-2,5-ジクロルベンゼン等の置換ジハロゲン化ベンゼン等が挙げられる。上記のうちジハロゲン化ベンゼンが好ましく、このうちp-ジクロルベンゼンが特に好ましい。また、これらの化合物は、夫々単独で又は混合物として使用することができる。

【0013】メタジハロ芳香族化合物としては、例えばm-ジクロルベンゼン、m-ジブロモベンゼン、1-クロロ-3-ブロモベンゼン等のジハロゲン化ベンゼン、あるいは2,4-ジクロルトルエン、2,4-ジクロルキシレン、1-エチル-2,4-ジブロモベンゼン、1-エチル-2-ブロモ-4-クロロベンゼン、1,2,4,6-テトラメチル-3,5-ジクロルベンゼン、1-シクロヘキシル-2,4-ジクロルベンゼン、1-フェニル-2,4-ジクロルベンゼン、1-ベンジル-2,4-ジクロルベンゼン、1-フェニル-2,4-ジブロモベンゼン、1-p-トルイル-2,4-ジクロルベンゼン、1-p-トルイル-2,4-ジブロモベンゼン、1-ヘキシル-2,4-ジクロルベンゼン等の置換ジハロゲン化ベンゼン等が挙げられる。上記のうちジハロゲン化ベンゼンが好ましく、このうちm-ジクロルベンゼンが特に好ましい。これらの化合物は、夫々単独で又は混合物として使用することができる。

【0014】本発明の方法において、反応後のPASスラリーに添加される酸又は水素塩の量は、酸又は水素塩添加後のPASスラリーのpHが7.0～11.0となるような量である。好ましくは該スラリーのpHが7.5～10.0となるように添加される。該スラリーのpHが7.0未満では、得られたPASの分子量の低下を生じるため好ましくなく、また、PASの白色度の向上を図ることもできない。pHが11.0を超えては、結晶化温度Tcを高めることができず、また、Na含有量、灰分等の不純物量が低下しないため好ましくない。該酸又は水素塩の添加量は、上記のようにPASスラリーのpHが7.0～11.0となるような量であればよく、用いられる酸又は水素塩の種類、若しくは反応後のPASスラリーのpH等に依存するが、仕込みアルカリ金属硫化物1モルに対して、上限が好ましくは10モル%、特に好ましくは6.0モル%であり、下限が好ましくは0.2モル%、特に好ましくは0.5モル%である。

【0015】本発明において使用する酸は、有機酸として、例えば、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カブロン酸、モノクロロ酢酸等の飽和脂肪酸、アクリル酸、クロトン酸、オレイン酸等の不飽和脂肪酸、安息香酸、フタル酸、サリチル酸等の芳香族カルボン酸、シュウ酸、マレイン酸、フマル酸等のジカルボン酸、あるいはメタンスルホン酸、パラトルエンスルホン酸等のスルホン酸等が挙げられ、無機酸として、例えば、塩酸、硫酸、亜硫酸、硝酸、亜硝酸又はリン酸等が挙げられる。また、水素塩としては、例えば、硫酸水素ナトリウム、リン酸水素二ナトリウム、炭酸水素ナトリウム等を使用し得る。実機での使用においては、金属部材への腐食が少ない有機酸が好ましい。

【0016】本発明の方法において、PASスラリーを酸又は水素塩で処理する方法は、好ましくは下記に示す通りである。

【0017】まず、PAS重合工程で生成したPASスラリーに酸又は水素塩を添加する。この際、酸又は水素塩が液体であるときは、そのまま又は他の溶媒、好ましくは下記において述べるPAS重合時に使用する有機アミド系溶媒（例えばN-メチルピロリドン）で希釈して添加し、また、酸又は水素塩が固体であるときは、適切な媒体例えば水、上記有機アミド系溶媒等に酸を溶解して添加する。

【0018】酸処理の温度は、好ましくは常温からPASの重合反応温度までの任意の温度を採ることができるが、特に好ましくは常温～250℃である。処理温度が、上記下限未満では、本発明の効果を十分に達成できない。酸処理の時間は、処理温度及び処理されるPASの性質等により異なるが、好ましくは5分間～24時間、特に好ましくは20分間～3時間である。処理時間が、上記下限未満では、上記と同様に本発明の効果を十分に達成できない。また、圧力については特に制限はなく、該処理は、好ましくは、反応終了後の反応缶中に酸又は水素塩を圧入することにより行われる。

【0019】また、本発明において、酸又は水素塩を添加する前又は同時に酸の解離を促進する目的でPASスラリーに水を添加することもできる。水の添加量は、仕込みアルカリ金属硫化物1モルに対して、上限が好ましくは100モル%、特に好ましくは60モル%であり、下限が好ましくは1.0モル%、特に好ましくは5モル%である。該水の添加に際しては、PAS重合時に使用する有機アミド系溶媒（例えばN-メチルピロリドン）に水を混合して添加することができる。

【0020】本発明においては、上記酸又は水素塩で処理して得られたPASスラリーをろ過した後、得られた含溶媒ろ過ケーキを非酸化性ガス雰囲気下に加熱して溶媒を除去する

【0021】例えば、上記のようにして処理されたPASスラリーをろ過し、溶媒を含むPASケーキを得る。

次いで、該PASケーキは、ヘリウム、アルゴン、水素、窒素等の非酸化性ガス気流中、好ましくは窒素ガス気流中で加熱される。該加熱温度は、上限が好ましくは250℃、特に好ましくは230℃であり、下限が好ましくは150℃、特に好ましくは180℃である。上記上限を超えては、PASの架橋が生じ、接着強度が低下する。上記下限未満では、得られるPASの粒径が小さくなり、良好なろ過性を有するPASを得ることができない。また、加熱時間は、上限が好ましくは24時間、特に好ましくは10時間であり、下限が好ましくは10分間、特に好ましくは1時間である。上記上限を超えては、PASの着色が激しくなり、上記下限未満では、溶媒回収が不十分になり経済的に不利である。該加熱は、好ましくは200mmHg～3気圧、より好ましくは400mmHg～3気圧、特に好ましくは常圧下で行われる。上記の加熱による溶媒除去を行うことにより、従来の水洗浄により溶媒を除去する方法に比べて、水洗浄等の工程を簡略化でき、かつ溶媒の回収率を著しく向上せしめることができ、更には、得られたPASのろ過性を著しく改善し得るため、生産性が著しく高くなり、コスト的に非常に有利である。

【0022】このようにして溶媒が除去されたPASに好ましくは、次いで水洗浄を施す。水洗浄は、好ましくは上記加熱後のろ過ケーキを水に分散させることにより行われる。例えば、上記のようにして得られた加熱後のPASケーキを、重量で好ましくは1～5倍の水中に投入して、好ましくは常温～90℃で、好ましくは5分間～10時間攪拌混合した後、ろ過する。該攪拌混合及びろ過操作を好ましくは2～10回繰り返すことにより、PASに付着した溶媒及び副生塩の除去を行って水洗浄を終了する。上記のようにして水洗浄を行うことにより、フィルターケーキに水を注ぐ洗浄方法に比べて少ない水量で効率的な洗浄が可能となる。また、副生塩の除去を容易にするため密閉系で水の沸点以上にまで加熱して水洗を行う加圧水洗を実施することもできる。

【0023】本発明において、有機アミド系溶媒中でアルカリ金属硫化物とジハロ芳香族化合物とを反応させてPASを製造する方法は特に制限されない。例えば、特公昭45-3368号公報に記載の有機アミド系溶媒中でアルカリ金属硫化物とジハロ芳香族化合物とを反応させてPASを製造する方法、特公昭52-12240号公報記載のアルカリ金属カルボン酸塩を使用する方法、米国特許第4038263号明細書に記載のハロゲン化リチウム等の重合助剤を使用する方法、特公昭54-8719号公報に記載のポリハロ芳香族化合物等の架橋剤を使用する方法、特公昭63-33775号公報に記載の異なる水の存在量下、多段階反応を使用する方法等が挙げられる。

【0024】好ましくは、特開平5-222196号公報に記載された、有機アミド系溶媒中でアルカリ金属硫

化物とジハロ芳香族化合物とを反応させてPASを製造する方法において、反応中に反応缶の気相部分を冷却することにより反応缶内の気相の一部を凝縮させ、これを液相に還流せしめる方法を使用することができる。該方法を使用することにより、比較的熔融粘度V6の高いPASを製造することができ、従って、引張強度、衝撃強度等の機械的強度の高いPASを得ることができるため好ましい。

【0025】該方法において、還流される液体は、水とアミド系溶媒の蒸気圧差の故に、液相バルクに比較して水含有率が高い。この水含有率の高い還流液は、反応溶液上部に水含有率の高い層を形成する。その結果、残存のアルカリ金属硫化物（例えば Na_2S ）、ハロゲン化アルカリ金属（例えば NaCl ）、オリゴマー等が、その層に多く含有されるようになる。従来法においては230℃以上の高温下で、生成したPASと Na_2S 等の原料及び副生成物とが均一に混じりあった状態では、高分子量のPASが得られないばかりでなく、せっかく生成したPASの解重合も生じ、チオフェノールの副生成が認められる。しかし、本発明では、反応缶の気相部分を積極的に冷却して、水分に富む還流液を多量に液相上部に戻してやることによって上記の不都合な現象が回避でき、反応を阻害するような因子を真に効率良く除外でき、高分子量PASを得ることができるものと思われる。但し、本発明は上記現象による効果のみにより限定されるものではなく、気相部分を冷却することによって生じる種々の影響によって、高分子量のPASが得られるのである。

【0026】該方法においては、従来法のように反応の途中で水を添加することを要しない。しかし、水を添加することを全く排除するものではない。但し、水を添加する操作を行えば、本発明の利点のいくつかは失われる。従って、好ましくは、重合反応系内の全水分量は反応の間中一定である。

【0027】反応缶の気相部分の冷却は、外部冷却でも内部冷却でも可能であり、自体公知の冷却手段により行える。たとえば、反応缶内の上部に設置した内部コイルに冷媒体を流す方法、反応缶外部の上部に巻きつけた外部コイルまたはジャケットに冷媒体を流す方法、反応缶上部に設置したリフラックスコンデンサーを用いる方法、反応缶外部の上部に水をかける又は気体（空気、窒素等）を吹き付ける等の方法が考えられるが、結果的に缶内の還流量を増大させる効果があるものならば、いずれの方法を用いても良い。外気温度が比較的低いなら

（たとえば常温）、反応缶上部に従来備えられている保温材を取外すことによって、適切な冷却を行うことも可能である。外部冷却の場合、反応缶壁面で凝縮した水／アミド系溶媒混合物は反応缶壁を伝わって液相の上層に入る。従って、該水分に富む混合物は、液相上部に溜り、その水分量を比較的高く保つ。内部冷却の場合に

は、冷却面で凝縮した混合物が同様に冷却装置表面又は反応缶壁を伝わって液相中に入る。

【0028】一方、液相バルクの温度は、所定の一定温度に保たれ、あるいは所定の温度プロファイルに従ってコントロールされる。一定温度とする場合、230～275℃の温度で0.1～20時間反応を行うことが好ましい。より好ましくは、240～265℃の温度で1～6時間である。より高い分子量のPASを得るには、2段階以上の反応温度プロファイルを用いることが好ましい。この2段階操作を行う場合、第1段階は195～240℃の温度で行うことが好ましい。温度が低いと反応速度が小さすぎ、実用的ではない。240℃より高いと反応速度が速すぎて、十分に高分子量なPASが得られないのみならず、副反応速度が著しく増大する。第1段階の終了は、重合反応系内ジハロ芳香族化合物残存率が1モル%～40モル%、且つ分子量が3,000～20,000の範囲内の時点で行うことが好ましい。より好ましくは、重合反応系内ジハロ芳香族化合物残存率が2モル%～15モル%、且つ分子量が5,000～15,000の範囲である。残存率が40モル%を超えると、第2段階の反応で解重合など副反応が生じやすく、一方、1モル%未満では、最終的に高分子量PASを得難い。その後昇温して、最終段階の反応は、反応温度240～270℃の範囲で、1時間～10時間行うことが好ましい。温度が低いと十分に高分子量化したPASを得ることができず、また270℃より高い温度では解重合等の副反応が生じやすくなり、安定的に高分子量物を得難くなる。

【0029】実際の操作としては、先ず不活性ガス雰囲気下で、重合系の水分量が所定の量となるよう、必要に応じて脱水または水添加する。水分量は、好ましくは、アルカリ金属硫化物1モル当り0.5～2.5モル、特に0.8～1.2モルとする。2.5モルを超えていると、反応速度が小さくなり、しかも反応終了後の濾液中にフェノール等の副生成物量が増大し、重合度も上がらない。また、pH調節の際に加えられる水と合計するとアルカリ金属硫化物1モルに対し1.4モルを超えるため、亜鉛化合物を添加する際に系内水を予めフラッシュして調節する等の操作が発生し、操作が煩雑化する。0.5モル未満では、反応速度が速すぎ、十分な高分子量の物を得ることができないと共に、副反応等の好ましくない反応が生ずる。

【0030】反応時の気相部分の冷却は、一定温度での1段階反応の場合では、反応開始時から行うことが望ましいが、少なくとも250℃以下の昇温途中から行わなければならない。多段階反応では、第1段階の反応から冷却を行うことが望ましいが、遅くとも第1段階反応の終了後の昇温途中から行うことが好ましい。冷却効果の度合いは、通常反応缶内圧力が最も適した指標である。圧力の絶対値については、反応缶の特性、攪拌状態、系内水分量、ジハロ芳香族化合物とアルカリ金属硫化物とのモ

ル比等によって異なる。しかし、同一反応条件下で冷却しない場合に比べて、反応圧力が低下すれば、還流液量が増加して、反応溶液気液界面における温度が低下していることを意味しており、その相対的な低下の度合いが水分含有量の多い層と、そうでない層との分離の度合いを示していると考えられる。そこで、冷却は反応圧内圧が、冷却をしない場合と比較して低くなる程度に行うのが好ましい。冷却の程度は、都度の使用する装置、運転条件などに応じて、当業者が適宜設定できる。

【0031】該方法において使用する有機アミド系溶媒は、PAS重合のために知られており、たとえばN-メチルピロリドン(NMP)、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチル(又はジエチル)アセトアミド、N-メチル(又はエチル)カプロラクタム、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、ホルムアミド、アセトアミド、ヘキサメチルホスホルアミド、テトラメチルウレア、N,N'-エチレン-2-ピロリドン、2-ピロリドン、ε-カプロラクタム、ジフェニルスルホン等、及びこれらの混合物を使用でき、NMPが好ましい。これらは全て、水よりも低い蒸気圧を持つ。

【0032】アルカリ金属硫化物も公知であり、たとえば、硫化リチウム、硫化ナトリウム、硫化カリウム、硫化ルビジウム、硫化セシウム及びこれらの混合物である。これらの水和物及び水溶液であっても良い。又、これらにそれぞれ対応する水硫化物及び水和物を、それぞれに対応する水酸化物で中和して用いることができる。安価な硫化ナトリウムが好ましい。

【0033】PASの分子量をより大きくするために、例えば1,3,5-トリクロロベンゼン、1,2,4-トリクロロベンゼン等のポリハロ化合物をアルカリ金属硫化物1モルに対して好ましくは0.005~1.5モル%、特に好ましくは0.02~0.75モル%の量で使用することもできる。

【0034】また、他の少量添加物として、末端停止剤、修飾剤としてのモノハロ化合物を併用することもできる。

【0035】本発明の方法により製造されたPASは、結晶化速度が速く、かつ白色度が高いばかりではなく、更に、高い機械的強度を兼ね備えている。また、ナトリウム等の不純物含有量も少ない。従って、射出成形用として適している。また、該PASは、急激な結晶化が進行しないので、成形収縮等によるクラック発生等を抑制することができ、エポキシ樹脂等の熱可塑性樹脂と高い接着性を有する。従って、電気・電子部品の封止等の分野において有用である。

【0036】本発明のPASを成形加工する際には、慣用の添加剤、例えばカーボンブラック、炭酸カルシウム、シリカ、酸化チタン等の粉末状充填剤、又は炭素繊維、ガラス繊維、アスベスト繊維、ポリアラミド繊維等の繊維状充填剤を混入することができる。

【0037】更に、必要に応じて、酸化防止剤、熱安定剤、滑剤、離型剤、着色剤等の添加剤を配合することもできる。

【0038】以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例により限定されるものではない。

【0039】

【実施例】実施例において、PPSの各性状は下記の通りに測定した。

【0040】<粒径分布>日機装株式会社製湿式粒度分布測定装置マイクロトラックSRAを用いて、乾燥直前の含水ろ過ケーキの粒度分布を測定した。累積50体積%の粒径(D50)を求めた。

【0041】<ろ過性>乾燥直前の含水ろ過ケーキ30gに水70gを加えて攪拌しスラリー化した。該スラリーを、電動ポンプを使用して 3×10^4 Paの減圧下で直径60mm、保留サイズ1μmのろ紙を用いて減圧ろ過を実施した。この時のろ過が終了するまでのろ過時間とろ液量を計測し、下記式によりろ過性を求めた。

【数1】

ろ過性(g/秒) = ろ液量(g) / ろ過時間(秒)

【0042】<熔融粘度V6>島津製作所製フローテスターCFT-500Cを用い、300℃、荷重1.96MPa、L/D=10で6分間保持した後に測定した粘度(ポイズ)である。

【0043】DSCにより、結晶化温度T_c及び融点T_mを測定した。装置としては、セイコーインスツルメンツ製示差走査熱量計DSC6200を用い、以下のようにして測定した。試料10mgを窒素気流中、昇温速度20℃/分で室温から320℃まで昇温した後、320℃で5分間保持して熔融した。次いで10℃/分速度で冷却した。このときの発熱ピーク温度を結晶化温度T_cとした。再び室温から320℃まで10℃/分速度で昇温した時の吸熱ピーク温度を融点T_mとした。

【0044】<ナトリウム含有量>PPS粉末を700℃マッフル炉で燃焼した後、その残渣を塩酸で溶解し、原子吸光分析計として、島津製作所製AA-670を用いて測定した。

【0045】<接着強度>接着強度の測定は下記の通りに行った。PPS40重量部にガラスファイバー(CS3J-961S、商標、日東紡績株式会社製)30重量部と炭酸カルシウム(SL-1000、商標、竹原化学工業株式会社製)30重量部を混合した後、二軸異方向回転押出機を用い320℃で混練して、ペレットを作成した。得られたペレットから、シリンダー温度320℃、金型温度130℃に設定した射出成形機により、JIS K6850に従う試験片を作成した。JIS K6850に準拠し、得られた試験片をエポキシ樹脂系接着剤[長瀬チバ株式会社製、主剤(XNR3101、商標) / 硬化剤(XNH3101、商標) = 100重量部

／33.3重量部]を用いて90℃、30分の硬化条件で接着した後、引張速度5mm/分、チャック間距離130mmで引張試験を行い、接着強度を測定した。

【0046】

【実施例1】150リットルオートクレープに、フレーク状硫化ソーダ(60.65重量%Na₂S)15.441kgと、N-メチル-2-ピロリドン(以下、NMPと略すことがある)38.0kgを仕込んだ。窒素気流下撹拌しながら212℃まで昇温して、水3.640kg(硫化ソーダ1モル当たり水1.13モル)を留出させた。その後、オートクレープを密閉して180℃まで冷却し、パラジクロロベンゼン(以下、p-DCBと略すことがある)17.287kg、メタジクロロベンゼン(以下、m-DCBと略すことがある)0.357kg(全DCBに対して2.0モル%)及びNMP16.0kgを仕込んだ。液温150℃で窒素ガスを用いて9.8×10⁴Paに加圧して昇温を開始した。液温260℃まで4時間かけて昇温し、液温が260℃になった時点でオートクレープ上部への散水を開始した。該温度で2時間保持して反応を行った。反応終了後、散水を止めて冷却し、液温が150℃になった時点で、酢酸0.432kg(硫化ソーダ1モルに対して6.0モル%)を加圧注入ポンプでオートクレープ中に圧入し、次に150℃で30分間撹拌して酸処理した後、冷却した。該処理時のスラリーのpHは、9.4であった。

【0047】得られたスラリーをろ過して溶媒を除去し、次に含溶媒ろ過ケーキを窒素気流中、220℃で約6時間加熱し溶媒を除去した。次に、得られたPPS粉末に常法により水洗浄、ろ過を7回繰り返した後、得られた含水ろ過ケーキを一部サンプリングし、粒径分布及びろ過性の測定を行った。残りの含水ろ過ケーキは、120℃において約8時間熱風循環乾燥機中で乾燥し、白色粉末状のポリマーを得た。

【0048】

【実施例2】酢酸に代えて、シュウ酸二水和物0.151kg(硫化ソーダ1モルに対して1.0モル%)をNMP0.856kgに溶かした溶液を加えたことを除き、実施例1と同一に実施し白色粉末状のポリマーを得た。

【0049】

【実施例3】酢酸に代えて、硫酸水素ナトリウム一水和物0.166kg(硫化ソーダ1モルに対して1.0モ

ル%)をNMP0.166kgに溶かした溶液を加えたことを除き、実施例1と同一に実施し白色粉末状のポリマーを得た。

【0050】

【実施例4】p-DCBを17.464kg、m-DCBを0.176kg(全DCBに対して1.0モル%)を用いて重合し、酢酸に代えて、シュウ酸二水和物0.266kg(硫化ソーダ1モルに対して1.5モル%)をNMP1.507kgに溶かした溶液を加えたことを除き、実施例1と同一に実施し白色粉末状のポリマーを得た。

【0051】

【実施例5】p-DCBを16.229kg、m-DCBを1.411kg(全DCBに対して8.0モル%)を用いて重合し、酢酸0.721kg(硫化ソーダ1モルに対して10.0モル%)を加えたことを除き、実施例1と同一に実施し白色粉末状のポリマーを得た。

【0052】

【比較例1】p-DCBを17.605kg、m-DCBを0.035kg(全DCBに対して0.2モル%)を用いて重合し、酢酸0.144kg(硫化ソーダ1モルに対して2.0モル%)を加えたことを除き、実施例1と同一に実施し白色粉末状のポリマーを得た。

【0053】

【比較例2】p-DCBを15.523kg、m-DCBを2.117kg(全DCBに対して12.0モル%)を用いて重合し、酢酸に代えて、シュウ酸二水和物1.513kg(硫化ソーダ1モルに対して10.0モル%)をNMP8.573kgに溶かした溶液を加えたことを除き、実施例1と同一に実施し白色粉末状のポリマーを得た。

【0054】

【比較例3】反応終了後、得られたスラリーに酸を添加せず、そのままろ過して溶媒を除去した後、次いで、定法に従って水洗浄を5回実施した。その後、50℃で酢酸0.072kg(硫化ソーダ1モルに対して1.0モル%)を加えて酸処理を実施した。酸処理後、再び水洗浄を3回実施した。上記以外は実施例1と同一に実施し白色粉末状のポリマーを得た。

【0055】以上の結果を表1に示す。

【表1】

表 1

	実施例					比較例		
	1	2	3	4	5	1	2	3 ³
PPS製造条件								
m-DCB添加量 (全DCBに対するモル%)	2.0	2.0	2.0	1.0	8.0	0.2	12.0	2.0
m-DCB添加時期 ^{*1}	同 ^{*1}	同	同	同	同	同	同	同
酸添加後のスラリーpH	9.4	8.5	7.4	7.5	9.1	11.5	3.9	-
使用した酸の種類	酢酸	シュウ酸	SBS ²	シュウ酸	酢酸	酢酸	シュウ酸	酢酸
酸添加量 (モル%)	6.0	1.0	1.0	1.5	10.0	0.2	12.0	1.0
PPS性状								
ろ過性(g/秒)	2.84	2.66	2.62	3.01	2.38	3.12	1.56	1.97
D50(μm)	56	54	55	60	52	58	30	40
熔融粘度V6 (ポイズ)	420	380	370	410	220	500	120	390
結晶化温度Tc (°C)	228	231	232	236	206	236	202	231
融点Tm (°C)	277	277	278	282	250	282	241	277
Na ₂ O量(重量ppm)	270	190	160	180	260	520	80	180
接着強度 (MPa)	7.8	8.6	8.8	7.1	9.7	4.8	10.0	7.6

*1: 「同」はp-DCBと同時に添加したことを示す。

*2: 硫酸水素ナトリウムを示す。

*3: 反応後スラリーをろ過後、酸処理を施したものである。

【0056】実施例1～3は、添加する酸の種類を変え、かつ本発明の範囲内で酸添加後のスラリーのpHを変化させて酸処理したものである。得られたPPSのろ過性は優れており、かつ結晶化速度、接着性等にも優れていた。実施例4は、m-DCBの添加量を本発明の範囲内で減らしたものであり、実施例5は、m-DCBの添加量を本発明の範囲内で増やしたものである。いずれも、ろ過性は優れており、かつ結晶化速度、接着性等にも優れていた。

【0057】一方、比較例1は、m-DCBの添加量を本発明の範囲未満に減らし、かつ酸添加後のスラリーの

pHを本発明の範囲を超えて増加せしめたものである。接着強度が著しく低下した。比較例2は、m-DCBの添加量を本発明の範囲を超えて増加せしめ、かつ酸添加後のスラリーのpHを本発明の範囲未満に減らしたものである。ろ過性が著しく低下した。また、結晶化速度も低下した。比較例3は、特開平8-157600号公報記載の発明に従うものである。本発明のような酸処理を施さないところ過性が著しく低下することが分った。

【0058】

【発明の効果】本発明は、結晶化速度が速く、かつ白色度が高く、更には、エポキシ樹脂等との接着性に優れ、加えて、高い機械的強度を兼ね備えたPASを得ることができるばかりでなく、著しくろ過性に優れたPASが得られ、従って、操作性を大きく改善することができるPAS製造法を提供するものである。